

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-134416

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
	7/004	5 0 3		
	7/075	5 1 1		
	7/26	5 1 1	7124-2H	
			7352-4M	
			H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求 有	請求項の数 9(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-47838

(22)出願日 平成4年(1992)2月3日

(31)優先権主張番号 07/664260

(32)優先日 1991年3月4日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシー
ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSIN
ESS MACHINES CORPO
RATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク (番地なし)

(72)発明者 マーク・エドウィン・ベイヤー

アメリカ合衆国、カリフォルニア州95370、
ソノラ、スタージス・ロード 20400番地

(74)代理人 弁理士 頓宮 孝一 (外2名)

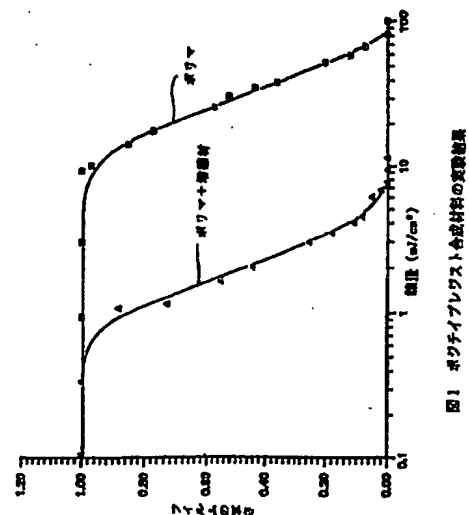
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジティブレジスト合成材料、使用方法及び使用装置

(57)【要約】

【目的】本発明はポジティブレジスト合成材料を提案する。

【構成】合成材料はポリシラン及びスルホサクシンイミドの感光鋭感材料であり、これらの合成材料は集積回路を作る際に用いて好適である。



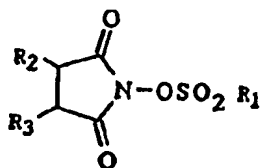
【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリフェニルシラン及びスルホサクシニミドで構成されることを特徴とするポジティブレジスト合成材料。

【請求項2】上記スルホサクシニミドはアルキルスルホサクシニミド、ハロアルキルスルホサクシニミド又はフェニルスルホサクシニミドであることを特徴とする請求項1に記載のポジティブレジスト合成材料。

【請求項3】ポリアルキルフェニルシラン及び次の化学式

【化1】



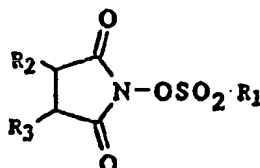
を有するスルホサクシニミドで構成され、R₁ はアルキル、アルキニル、ハロアルキル又はフェニルであり、R₂ 及びR₃ は水素化物、アルキル、アルキニル、フェニルであり若しくはR₂ 及びR₃ は共に循環アルキル又はアルキニル又はフェニルであることを特徴とするポジティブレジスト合成材料。

【請求項4】R₂ 及びR₃ は共にフェニルであることを特徴とする請求項3に記載のポジティブレジスト合成材料。

【請求項5】(A) ポリフェニルシラン及びスルホサクシニミドからなるフィルムを形成するステップと、(B) 上記フィルムを照射光に像露出するステップと、(C) 上記フィルム中に像を現像するステップとを具備し、フィルム内にポジティブ階調のレジスト像を発生するポジティブレジスト像発生方法。

【請求項6】上記スルホサクシニミドは、アルキルスルホサクシニミド、ハロアルキルスルホサクシニミド又はフェニルスルホサクシニミドであることを特徴とする請求項5に記載のポジティブレジスト像発生方法。

【請求項7】上記スルホサクシニミドは次の化学式【化2】



を有し、R₁ はアルキル、アルキニル、ハロアルキル又はフェニルであり、R₂ 及びR₃ はそれぞれ水素化物、アルキル、アルキニル、フェニルであり若しくはR₂ 及びR₃ は共に循環アルキル又はアルキニル又はフェニルであることを特徴とする請求項5に記載のポジティブレ

ジスト像発生方法。

【請求項8】(A) 基板上にポリフェニルシラン及びスルホサクシニミドで構成されたフィルムを形成するステップと、(B) 照射光に対して上記フィルムを像露出するステップと、(C) 基板に対して上記像を現像するステップと、(D) 上記基板に現像されたフィルム内の回路を形成するステップとによって作られた回路を具えることを特徴とする電子装置。

【請求項9】上記スルホサクシニミドはアルキルスルホサクシニミド、ハロアルキルスルホサクシニミド又はフェニルスルホサクシニミドであることを特徴とする請求項8に記載の電子装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポジティブレジスト合成材料、使用方法及び使用装置に関し、半導体集積回路を製造する際に、フォトリソグرافとして使用されるポリシランの光学的感度を高めるものである。

【0002】

【従来の技術】リソグラフィック技術を用いて製造される微小電子装置においては、産業上回路密度を高めることが望まれている。領域密度を高める1つの方法としてレジストフィルムにおける回路パターンの解像度を改善する方法がある。通常使用されている金及び中紫外線範囲(300 [nm] から450 [nm] の範囲)より短い波長の照射光(例えば220 [nm] から280 [nm] の範囲)の深紫外線を使用すれば解像度を改善できる可能性がある。しかしながら深紫外線を照射すれば、一段と少ない光子が同じエネルギー線量として移動して同じ光化学的応答をする。さらに従来使用されているリソグラフ機器は深紫外線領域における出力が大きく減衰する。従って深紫外線領域の照射光に対してさらに感度が良いレジスト材料を開発することが当該技術分野において必要である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来当該分野において2層フォトリソグرافを作る場合のレジストとしてポリシランを用いることが知られている。2層レジストは基板上に付着された平面化ポリマ層上に光酸素プラズマポリシラン層を含んでいる。レジストが転写されるとき、照射光は露光されたポリシランの光化学的減成作用によって低い分子量の材料を生じさせる。光化学的減成作用はスペクトラルブリーチング量に比例するように発生し、当該スペクトラルブリーチングは従来当該技術分野において減成度を計測するために用いられている。露光されたポリシランが減成すると共通の有機溶剤によってポジティブ像を湿式現像することができる。続いてこの像は酸素プラズマ現像によって各ポリマ層を通じて基板に転写される。しかしながら従来のポリシランは感度が十分ではないために所定の写像をするためには100～400 [ミリジュール/cm²] 程度の大きい光照射を必要と

し、特に深紫外線を使用するような通常の場合には一般的に望ましいとは言いがたい。

【0004】ポリシランポリマはポリマに特定の作用物質を組み合わせることによって光学的減成を生じさせる方向に感度をもつようになる。「マイクロリソグラフィ材料ACSシンポジウムシリーズ266」、第283頁、1984年には、1、4バイス（トリクロロメチル）ベンゼン又は1、3、5トリス（トリクロロメチル）トリアジンをポリシランに混合することによって照射光上のスペクトラルブリーチング速度を増大させることが開示されている。しかしながら電子産業の分野においては、レジスト合成をする際に、塩素処理された材料を使用しないように回避することが望ましい。

【0005】米国特許第3,932,352号には、ポリオレフィンフィルムのような合成樹脂材料の光学的減成を強めるためにN-ハロサクシンイミドを使用することが開示されている。しかしながら工業化する場合には、レジスト合成時にハロゲン材料の使用を回避することが望ましい。従つて本発明の目的は、ポリシランレジスト合成材料に対して改善された感光材料を提供することである。他の目的及び効果を以下の説明によって明らかにする。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するため本発明においてはポリアリルシラン及びスルホサクシンイミドを有するポジティブレジスト合成材料を提供する。本発明の合成材料に使用して好適なスルホサクシンイミドはアルキル、ハロアルキル、及びフェニルスルホサクシンイミドを含む。

【0007】

【作用】本発明の合成材料を用いて、ポジティブな階調レジスト層を発生させることができることにより、これを集積回路に適用できる。

【0008】

【実施例】以下図面について、本発明の一実施例を詳述する。本発明はポリアリルシラン及びスルホサクシンイミドを有するポジティブなレジスト合成材料を提供する。

【0009】本発明の合成材料に用いて好適なポリアリルシランはポリ（アルキルフェニル）シラン及びポリ（ビスフェニル）シランを含むポリフェニルシランである。好適なポリ（アルキルフェニル）シランはポリ低級アルキル（C₁～C₈）フェニルシランを含み、この場合低級アルキル置換基はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルなどのような線状、分岐状又は循環状である。ポリシランのアルキル及びフェニル置換基はそれぞれ例えばアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、又はアルコキシアルキルのような種々の置換基の1つ又は複数と置換され得る。ポリフェニルシランの光学的減成を妨害することなく、しかもポリフェニルシランの所望の特性に影響を与えないような他の好適な置換基は当業

者に良く知られている。またポリナフチルシランは本発明の合成材料に用いることができる。

【0010】好適なポリフェニルシランは例えばポリ（エチルフェニル）シラン、ポリ（エチル-p-テルトブチルフェニル）シラン、ポリ（ヘキシルフェニル）シラン及びポリ（エチル-p-メタオキシフェニル）シランのようなポリ（アルキルフェニル）シランである。

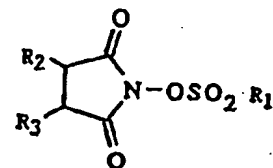
【0011】ポリマは例えばナトリウムを分散させてなるトリウムのような溶剤内に対応するアルキル/フェニルフェニルジクロロシランモノマを高い温度で混合することによって必要に応じて準備できる。ジグリムすなわち環状エーテルを加えれば、反応量を増大することができるが、ポリマの分子重量を低下させるおそれがある。ポリフェニルシランについて良好な分子重量は約30000～3000000である。室温以上のガラス遷移温度を有するポリマが処理を容易にするために選択され、高い温度は酸素プラズマ現像の間に寸法的な安定性を与える。

【0012】本発明の合成において使用するポリフェニルシランはアルキルフェニルシリレン及びビス-アルキルシリレンのような他のシリレン集合材料によって形成されたコポリマとし得、またこのようなコポリマを有する合成材料は本発明の合成材料と等価であると考えられる。

【0013】また本発明の合成材料はスルホサクシンイミドを有する。本発明の合成材料として使用するのに好適なスルホサクシンイミドはアルキル、ハロアルキル及びフェニルスルホサクシンイミドを含む。好適なスルホサクシンイミドは次の化学式

【0014】

【化3】



を有する。ここでR₁はアルキル、アルキニル、ハロアルキル又はフェニルであり、R₁及びR₃はそれぞれ水素化物、アルキル、アルキニル、フェニルであり若しくはR₂及びR₃は共に循環アルキル又はアルキニル又はフェニルである。R₁は、アルキル又はアルキニルの場合、線状又は分岐状又は循環状であり、例えばメチル、エチル、又はヘキシルのような好適な低級アルキル（C₁～C₈）である。R₁は、ハロアルキルの場合、例えばペルフロロアルキル（例えばトリフロロメチル）のようなペルハロアルキルが好適である。R₂及びR₃は、個別に又は共にアルキル又はアルキニルである場合、線状、分岐状又は循環状であり、例えばメチル、エチル、ヘキシル又はノボルミランのような好適な低級アルキル又はアルキニル（C₁～C₈）とし得る。R₁、

R₂ 及び R₃ は、フェニルである場合、例えばアルキル、ハロアルキル、シアノ又はスルホサクシンイミドの光感度特性を妨害しない電子引抜き置換基のような適切な他の置換基を置換し得る。本発明の合成材料に用いられるスルホサクシンイミドは従来知られている技術によって容易に作ることができる。

【0015】本発明の合成材料はポリフェニルシランをスルホサクシンイミドと混合することによって容易に用意することができる。通常合成材料はポリフェニルシランを約88~97〔モル%〕（単位モノマの分子重量に基づいて）を有すると共に、スルホサクシンイミドを約3~12〔モル%〕、好ましくは約8〔モル%〕含む。

【0016】フィルム内にポジティブな階調レジスト像を発生するための本発明による処理工程は、（a）ポリフェニルシラン及びスルホサクシンイミドでなるフィルムを形成するステップと、（b）フィルムを照射光に像露出するステップと、（c）例えば有機溶剤によって処理することにより従来知られている技術によって像を現像するステップとを有する。薄いフィルムは基板又は望ましくは2層レジストの上部層に直接付着される。

【0017】本発明による製造プロセスの第1のステップは2層レジストのうち平面化された底部ポリマ層上に又は基板上にフィルムを形成するステップを含む。好適な基板はシリコン、セラミックス、ガラス、石英又はこれに類する材料を含む。フィルムは例えばスピン又はスプレーコーティング若しくはドクターブレードングを用いて形成され得る。

【0018】製造プロセスの第2のステップにおいて、フィルムは約200~500〔nm〕望ましくは200~300〔nm〕の波長を有する電磁照射光に写像するように露出される。望ましい照射光源は例えば水銀、重水素又はエキシマレーザ光源のような種々のアークランプを含む。照射光はポリフェニルシランを光学的に減成させて有機溶剤に溶ける低級分子重量片にする。スルホサクシンイミドはポリフェニルシランの光学的な減成を加速させることにより、光学的減成を一段と急速にさせると共に、ポリフェニルシランを一段と小さい照射光線量によって低級分子量物質に減成させることができる。またスルホサクシンイミドは例えば深紫外線のような比較的短い波長で容易に光学的減成をする。

【0019】第3のステップは像の現像を含む。好適な現像は、例えばトルエン-シクロヘキサノール、*t*-ブチルアセテート-イソプロパノール、*n*-ブチルアセテート-イソプロパノール及び従来から用いられている他の同様の混合液のような有機溶剤混合液を用いてなされ得る。

【0020】本発明の好適な製造プロセスは2重レジスト層を含むと共に、（a）基板を平面化ポリマ層によってコーティングするステップと、（b）ポリマ層をポリフェニルシラン及びスルホサクシンイミドでなるフィル

ムによってコーティングするステップと、（c）フィルムを照射光に像転写するように露出するステップと、

（d）例えば有機溶剤を用いて処理することによって従来周知の技術により像をフィルム内に現像するステップと、（e）例えば酸素プラズマ現像例えばO₂-RIEのような従来周知の技術によって像をポリマを介して基板に転写するステップとを有する。好適な平面化ポリマは強く焼成したジアゾナフトキノノバラック、ポリイミド、ポリエステル、ポリアクリレートなどを含む。コーティングプロセスの間に現像層が平面化層と混合しないことが望ましい。

【0021】また本発明は集積回路について、当該集積回路は、（a）非導通基板上にポリフェニルシラン及びスルホサクシンイミドからなるフィルムを形成するステップと、（b）フィルムを照射光に写像するように露出するステップと、（c）従来知られた技術によって基板上に像を現像するステップと、（d）従来知られた技術によって基板上に現像されたフィルム内に回路を形成するステップとによって作られる。望ましくは2層レジスト内に回路を形成する。

【0022】2層レジストにおいて、ポリフェニルシラン内の像は例えば酸素プラズマ現像のような従来知られた技術によって下側にある平面化ポリマ層を通じて基板に転写される。基板が露出された後回路パターンは、例えば蒸着、スパッタリング、化学的蒸気付着又はレーザ有機付着のような従来知られている技術によって基板を例えば導電性金属のような導電性材料によってコーティングすることにより露出された領域に形成される。また回路を作っているプロセスの間に誘電体材料が同様の手段によって付着される。例えばホウ素、リン又はヒ素のような非有機イオンがp又はn型ドープ回路トランジスタを作るプロセスの間に基板内に注入される。回路を作る他の手段は当該技術分野において良く知られている。

【0023】次の実施例は本発明の合成材料を準備及び使用する方法を詳細に説明している。詳細な準備は上述の一段と一般的な準備方法の説明の範囲内についてなされており、かつ例示説明をするために役立つ。実施例は例示の目的だけのために示されておりかつ本発明の範囲を制限する意図はない。すべての温度は摂氏で表される。

【0024】実施例1（合成例）

（1）ポリ（エチルフェニルシラン）

凝縮器、アルゴン入口、取付型ロト管及びテフロン機械的攪拌機を有する正常で乾いた500〔mL〕の容積をもつ平らな底の樹脂フラスコに、55〔mL〕のトルエン及び2.0〔g〕のナトリウム（0.087〔モル〕）を充填した。混合液は貫流されかつ1800〔rpm〕の回転速度で45分間攪拌されることにより均一化された。室温にまで冷却された後、さらに25〔mL〕以上のトルエンが加えられ、混合液はオイルバス内において65〔℃〕にまで加熱

10

20

30

40

50

された。トルエン内に、8.7 [g] のエチルフェニルジクロロシラン (0.087 [モル]) の50パーセント (容積) の溶剤が、攪拌されている (600 [rpm]) で状態において、ほぼ10分間の間に滴下方法によって加えられ、これにより粘性がありかつ紫色の反応混合液を生成した。イソプロパノールを用いてクエンチングすることにより1.16 [g] (20 [%] 収量) の無色の固体を作ることにより得たポリ (エチルフェニルシラン) は、分子量 M_w が 9.2×10^5 [Daltons]、 $C_8H_{10}Si$ に対する分析結果はCが71.57、Hが7.51、Siが20.92であり、基礎構成はCが71.47、Hが7.45、Siが20.91である。

【0025】 (2) N- (トリフロロメチルスルホンオキシ) フェタルイミド「PIT」

容積が500 [mL] で、取付ロト管、サーモカップル、空気入口及び上部攪拌機を装着した4ネツク型直径5 Lで底が丸型のフラスコに、372 [g] (2.28 [モル]) のN-ハイドロオキシフェタルイミドと、2500 [mL] の $CHCl_3$ を加えた。検濁液は氷内で5℃に冷却され、643 [g] (2.28 [モル]) の微小なアニドライドが10分間に亘って取付型ロト管を介して手際良く加えられ、続いてチエーサとして150 [mL] の $CHCl_3$ が加えられた。続いて取付型ロト管に、 $CHCl_3$ によって500 [mL] に希釈された180.4 [g] のピリジンを満たした*

*後、温度が10 [℃] 以下 (2時間) になるような速度で滴下するように加えられた。ピリジンが過剰になると僅かに発熱すると共に色に変化した。その後検濁液は500 [mL] の $CHCl_3$ と共に室温に到達し、水によって洗浄された4×500 [mL] の溶液になる。続いて80 [g] の脱色炭によって濾過処理された $MgSO_4$ 上において1時間の間攪拌されながら水溶液が乾燥された。15分攪拌した後、セライト (Celite) パツドによって濾過されて濾過液が回転蒸発器によって40 [℃] (30mmHg) によって蒸発される。蒸発残留物は3500 [mL] の沸騰シクロヘキサン内に取り込まれ、高い温度で濾過され、その結果一夜で536 [g] (80 [%]) の白いブレーク状で、溶解点が100.5 ~ 103 [℃] の結晶が得られた。

【0026】 実施例2

(1) PIT及びp-メチルフェニルスルホンオキシフェタルイミド「PIT-Tos」から選択されたスルフォサクシンイミドを約10 [モル%] もつた又はもたないポリメチルフェニルシラン「PMPS」のフィルム (1.2 ~ 0.5 [ミクロン]) が石英基板上にスピンコートされた。フィルムは254 [nm] の照射光を12~96 [ミリジュール/cm²] で照射されてダイオードアレイ紫外線可視スペクトロメータによって波長 λ_{max} で測定された。その測定結果は第1表【表1】

第1表

照射線量 (mJ/cm²) フィルムによる吸収度

	PMPS	PMPS及び PIT	PMPS及び PIT-Tos
0	100	100	100
12	93	58	68
24	86	48	53
36	78	43	42
48	72	37	33
60	68	32	27
72	64	28	23
84	58	—	20
96	55	—	17

ルフェニルシラン及びポリ(エチルー α -ブチルフェニル)シランのフィルムがシリコンウエハ上にスピニングされた。続いてフィルムは 254 [nm] の照射光を照射線量を変更しながら露出した後、 α -ブチルアセテート/イソプロピルアルコール30/70混合液に浸漬することによって現像された。ノーマライジングされたフィルムの厚さ残量によって測定された場合の減成の程度は、図1 (PITをもつ場合ともない場合のポリメチルフェニルシランについて) 及び図2 (PITをもつ場合ともない場合のポリ(エチルー α -ブチルフェニル)シランについて) の感度対照曲線を得るように照射線量の対数関数としてプロットされた。

【0028】 上述においては本発明を特徴的な実施例について述べたが、その詳細は本発明を制限するものと考

えるべきではないことは、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく種々の実施例、変更例及び変形例が開示され得ることから明らかであり、このような等価な実施例は本発明の範囲に含むことを意図していると理解すべきである。

【0029】

【発明の効果】 上述のように本発明によれば、光学的感度が良好なポジティブレジスト合成材料を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明によるポジティブレジスト合成材料の実験結果を示す曲線図である。

【図2】 図2は他の実施例の実験結果を示す曲線図である。

【図1】

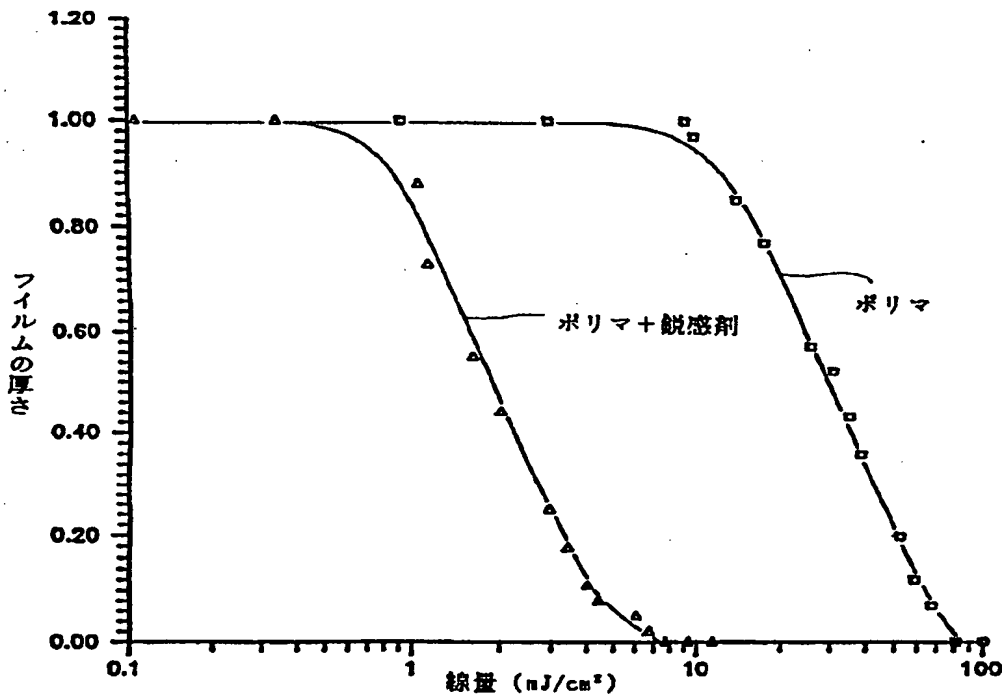


図1 ポジティブレジスト合成材料の実験結果

【図2】

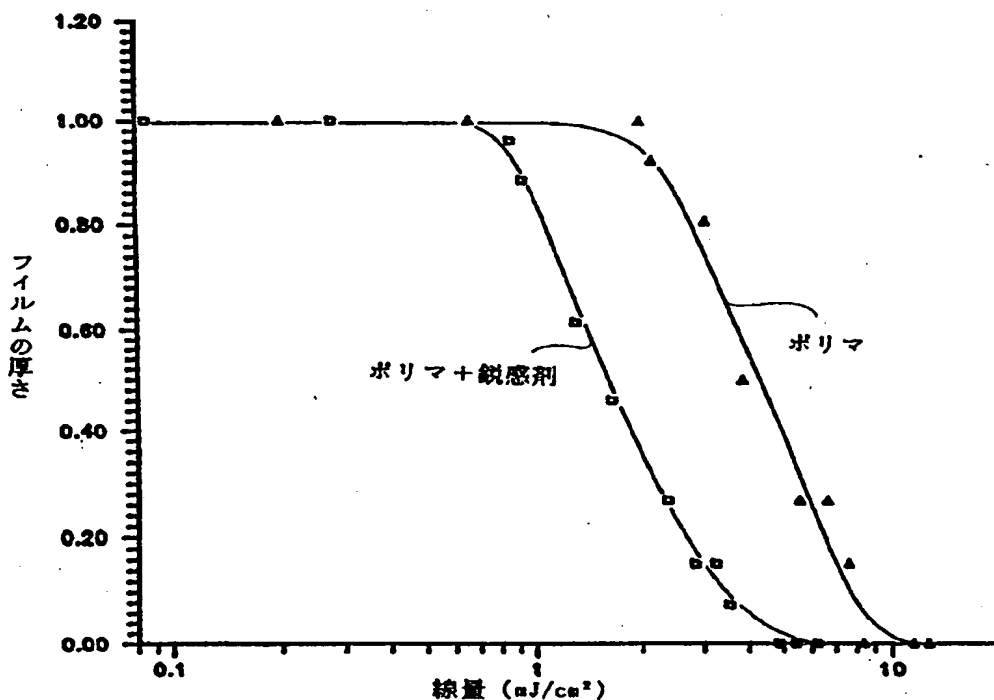


図2 他の実施例の実験結果

【手続補正書】

【提出日】平成4年6月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】かかる課題を解決するため本発明においてはポリアリールシラン (polyarylsilane) 及びスルホサクシンイミドを有するポジティブレジスト合成材料を提供する。本発明の合成材料に使用して好適なスルホサクシンイミドはアルキル、ハロアルキル、及びフェニルスルホサクシンイミドを含む。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【実施例】以下図面について、本発明の一実施例を詳述する。本発明はポリアリールシラン (polyarylsilane) 及びスルホサクシンイミドを有するポジティブなレジスト合成材料を提供する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明の合成材料に用いて好適なポリアリールシラン (polyarylsilane) はポリ(アルキルフェニル)シラン及びポリ(ビスフェニル)シランを含むポリフェニルシランでなる。好適なポリ(アルキルフェニル)シランはポリ低級アルキル (C₁~C₈) フェニルシランを含み、この場合低級アルキル置換基はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル

などのような線状、分岐状又は循環状でなる。ポリシランのアルキル及びフェニル置換基はそれぞれ例えばアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、又はアルコキシアルキルのような種々の置換基の1つ又は複数と置換され得る。ポリフェニルシランの光学的減成を妨害することなく、しかもポリフェニルシランの所望の特性に影響を与えないような他の好適な置換基は当業者に良く知られている。またポリナフチルシランは本発明の合成材料に*

*用いることができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

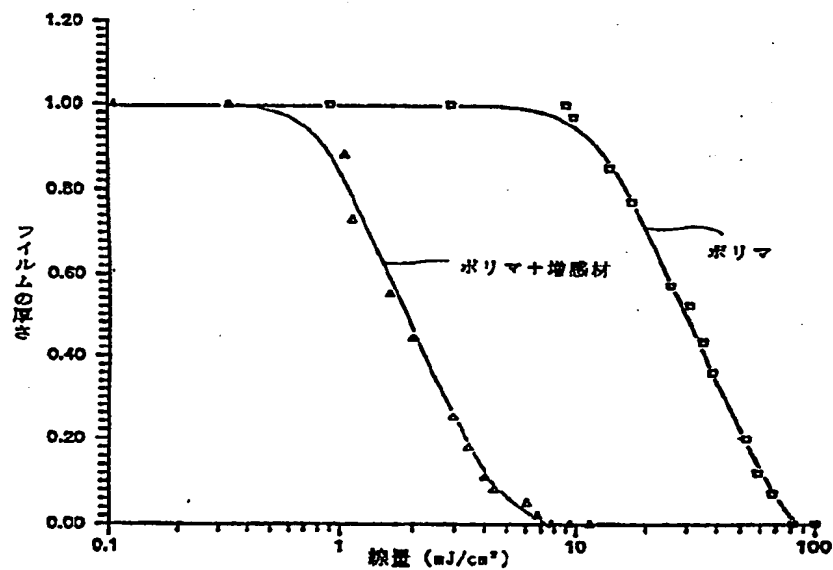


図1 ポジティブレジスト合成材料の実験結果

【手続補正5】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

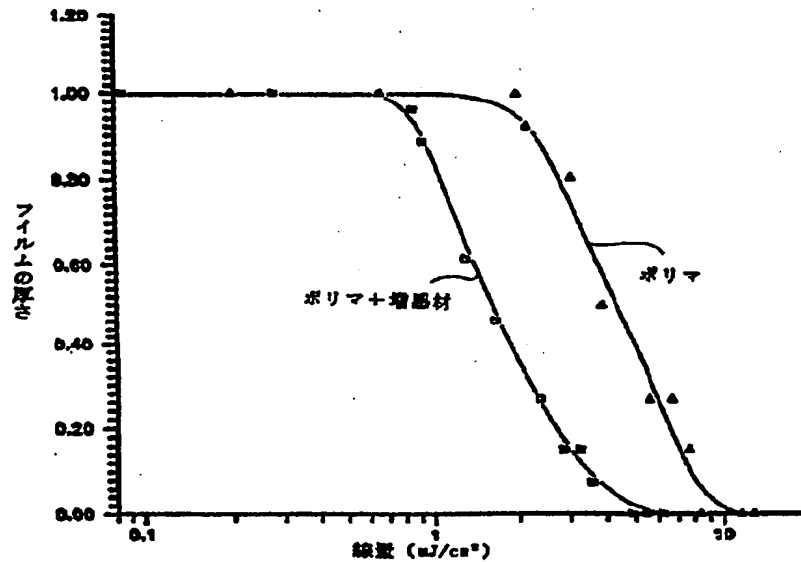


図2 他の実施例の実験結果

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 ロバート・デニス・ミラー
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州95120、
 サン・ジョセ、タム・オシヤンター・ドラ
 イブ 6614番地

(72)発明者 グレゴリー・マイケル・ウォールラフ
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州95037、
 モーガン・ヒル、デル・モンテ・アベニュー
 16925番地